

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 106 601 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.06.2001 Patentblatt 2001/24

(51) Int Cl.7: **C07C 209/26, C07C 211/06**

(21) Anmeldenummer: **00124800.4**

(22) Anmeldetag: **14.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.12.1999 DE 19958701**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Nouwen, Jan, Dr.
64653 Lorsch (DE)**

- **Käshammer, Stefan, Dr.
67105 Schifferstadt (DE)**
- **Höhn, Arthur, Dr.
67281 Kirchheim (DE)**
- **Funke, Frank, Dr.
67227 Frankenthal (DE)**
- **Melder, Johann-Peter, Dr.
67459 Böhl-Ingelheim (DE)**
- **Gutschoven, Frank
2018 Antwerpen (BE)**
- **Buskens, Philip, Dr.
2320 Hoogstraten (BE)**

(54) Verfahren zur Herstellung von Monoisopropylamin

(57) Herstellung von Monoisopropylamin durch Umsetzung von Aceton mit Ammoniak und mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 90 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkonoxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2) und/oder Siliziumdioxid (SiO_2),

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO ,

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO , und

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO , enthält.

EP 1 106 601 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Monoisopropylamin (MIPA; $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$) durch Umsetzung von Aceton bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Ammoniak und mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators.

[0002] MIPA ist ein wichtiges organisches Zwischenprodukt, dass unter anderem als Vorprodukt zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln benötigt wird.

[0003] MIPA wird in der Technik durch aminierende Hydrierung von Isopropanol oder Aceton mit Ammoniak an Katalysatoren hergestellt.

[0004] DE-A-1 543 354 offenbart die Synthese von MIPA durch aminierende Hydrierung von Aceton in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren.

[0005] DT-A-1803 083, DT-A-1817 691, FR-A-159 0871, DE-A-18 03 083 und HU-A-47456 beschreiben die Herstellung von MIPA durch aminierende Hydrierung von Aceton in Gegenwart von Katalysatoren vom Raney-Nickel-Typ.

[0006] DL-A-75086, DE-A-17 93 220, GB-A-1218 454, CN-A-1130 621, CS-A-185 962 und CS-A-239 445 betreffen die Herstellung von MIPA durch aminierende Hydrierung von Aceton in Gegenwart von Nickel/ Aluminiumoxid-Katalysatoren.

[0007] DE-A-22 19 475 (loc. cit., Beispiele 10 bis 12) beschreibt die Synthese von MIPA aus Aceton in Gegenwart eines Nickel/Chrom/Kieselgur-Katalysators.

[0008] EP-A-284 398 und CN-A-111 0629 betreffen mit Ru bzw. mit Cr und Cu dotierte Nickelkatalysatoren zur Herstellung von MIPA aus Aceton.

[0009] Aus der älteren deutschen Anmeldung Nr. 19910960.5 vom 12.03.99 sind aus Nickel-, Kupfer-, Molybdän- und Zirkoniumdioxid bestehende Katalysatoren zur Herstellung von MIPA durch katalytischen Aminierung von Aceton in Gegenwart von Wasserstoff bekannt (loc. cit., Beispiel 1). Die Selektivität dieser Umsetzung beträgt nur 82,3 bis 95,2 %.

[0010] Die ältere deutsche Anmeldung Nr. 19859776.2 vom 23.12.98 beschreibt die Herstellung von MIPA aus Aceton und Ammoniak an einem Katalysator enthaltend Kupfer und TiO_2 (loc. cit., Beispiel 5).

[0011] Nachteilig an den Verfahren des Stands der Technik ist, dass bei der aminierenden Hydrierung von Aceton zu geringe Selektivitäten und Ausbeuten erreicht werden. Selbst bei der Verwendung eines hohen molaren Ammoniak-Überschusses bezogen auf Aceton, wie zum Beispiel in GB-A-1218 454, Beispiel 4, wird nur eine Selektivität von maximal 96,24 Gew.-% bezogen auf Aceton erreicht.

[0012] Aus der EP-A-514 692 sind Kupfer, Nickel und/oder Kobalt, Zirkonium- und/oder Aluminiumoxid enthaltende Katalysatoren zur katalytischen Aminierung von Alkoholen in der Gasphase mit Ammoniak oder primären Aminen und Wasserstoff bekannt.

[0013] Aus der EP-A-382 049 sind Katalysatoren, die sauerstoffhaltige Zirkonium-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelverbindungen enthalten, und Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen oder Carbonylverbindungen bekannt. Der bevorzugte Zirkoniumoxidgehalt dieser Katalysatoren beträgt 70 bis 80 Gew.-% (loc. cit.: Seite 2, letzter Absatz; Seite 3, 3. Absatz; Beispiele).

[0014] DE-A-19 53 263 offenbart die Verwendung von Co, Ni und Cu enthaltenden Katalysatoren mit Al_2O_3 oder SiO_2 als Trägermaterial zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen.

[0015] Die ältere europäische Anmeldung Nr. 99111282.2 vom 10.06.99 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von primären oder sekundären Alkoholen mit Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren enthaltend Zirkoniumdioxid, Kupfer, Nickel und Kobalt.

[0016] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Abhilfe der Nachteile des Stands der Technik die Wirtschaftlichkeit bisheriger Verfahren zur Herstellung von MIPA durch aminierende Hydrierung von Aceton mit Ammoniak zu verbessern. Es sollten Katalysatoren gefunden werden, die einfach zugänglich oder in technisch einfacher Weise herzustellen sind und die es erlauben, die aminierende Hydrierung von Aceton zu MIPA mit hohem Aceton-Umsatz, insbesondere Aceton-Umsätzen von 90 bis 100 %, hoher Ausbeute, hoher Selektivität, insbesondere Selektivitäten von 96,5 bis 100 % (bezogen auf Aceton), und hoher Katalysatorstandzeit bei gleichzeitig hoher mechanischer Stabilität des Katalysatorformkörpers durchzuführen. Die Katalysatoren sollen demnach eine hohe Aktivität und unter den Reaktionsbedingungen eine hohe chemische Stabilität aufweisen und die obige Aufgabe auch bei Einsatz eines nur geringen molaren Ammoniak-Überschusses bezogen auf Aceton lösen.

[0017] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Monoisopropylamin (MIPA) durch Umsetzung von Aceton mit Ammoniak und mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 90 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2) und/oder Siliziumdioxid (SiO_2),

EP 1 106 601 A1

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.

[0018] Im allgemeinen werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch inaktiven Begleitstoffe enthalten.

[0019] Die katalytisch aktive Masse kann nach Mahlung als Pulver oder als Splitt in das Reaktionsgefäß eingebracht oder bevorzugt, nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung, als Katalysatorformkörper - beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) - in den Reaktor eingebracht werden.

[0020] Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils - falls nicht anders angegeben - auf die katalytisch aktive Masse des hergestellten Katalysators nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor der Behandlung mit Wasserstoff.

[0021] Die katalytisch aktive Masse des Katalysators, nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor der Behandlung mit Wasserstoff, ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile und der Trägermaterialien definiert und enthält im wesentlichen sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, Zirkoniums, Titans und/oder Siliciums, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels und sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts.

[0022] Die Summe der o.g. katalytisch aktiven Bestandteile und der o.g. Trägermaterialien in der katalytisch aktiven Masse, berechnet als Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , CuO, NiO und CoO, beträgt üblicherweise 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, ganz besonders 100 Gew.-%.

[0023] Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A und I B bis VII B und VIII des Periodensystems, enthalten.

[0024] Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind:

[0025] Übergangsmetalle, wie Mn bzw. Manganoxide, Re bzw. Rheniumoxide, Cr bzw. Chromoxide, Mo bzw. Molybdänoxide, W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat, Zink bzw. Zinkoxide, Silber bzw. Silberoxide, Lanthanide, wie Ce bzw. CeO_2 oder Pr bzw. Pr_2O_3 , Alkalimetalloxide, wie Na_2O , Alkalimetallcarbonate, wie Na_2CO_3 und K_2CO_3 , Erdalkalimetalloxide, wie SrO, Erdalkalimetallcarbonate, wie $MgCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, Phosphorsäureanhydride und Boroxid (B_2O_3).

[0026] Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthält nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2) und/oder Siliziumdioxid (SiO_2),

1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO.

[0027] Die katalytisch aktive Masse von ganz besonders bevorzugt eingesetzten Katalysatoren enthält nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

50 bis 85 Gew.-%, Aluminiumoxid (Al_2O_3) und/oder Siliziumdioxid (SiO_2),

1 bis 15 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

5 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

5 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO.

[0028] In den im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten Katalysatoren beträgt das Gewichtsverhältnis von Kobalt zu Nickel, jeweils berechnet als Metall, 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2.

[0029] Weiterhin beträgt in im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten Katalysatoren das Gewichtsverhältnis von (Kobalt und Nickel) zu Kupfer, jeweils berechnet als Metall, 3 : 1 bis 20 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 10 : 1.

[0030] Im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzte Katalysatoren enthalten keine katalytisch aktive Mengen an V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn und/oder Re und/oder deren anorganische oder organische Verbindungen.

[0031] Darüber hinaus enthalten bevorzugt eingesetzte Katalysatoren keine katalytisch aktive Mengen an Fe, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag und/oder Au und/oder deren anorganische oder organische Verbindungen.

[0032] Darüber hinaus enthalten bevorzugt eingesetzte Katalysatoren keine katalytisch aktive Mengen an Zn, In und/oder Sn und/oder deren anorganische oder organische Verbindungen.

[0033] Zur Herstellung der Katalysatoren sind verschiedenerlei Verfahrensweisen möglich. Sie sind beispielsweise durch Peptisieren pulvriger Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern (Wärmebehandlung) der so erhaltenen Masse erhältlich.

[0034] Im allgemeinen werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch Fällungsmethoden angewandt. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der Nickel- Kobalt- und Kupferkomponenten aus einer diese Elemente enthaltenden, wässrigen Salzlösung mittels Mineralbasen in Gegenwart einer Aufschläm-
mung oder Suspension feinkörniger Pulver einer schwerlöslichen, sauerstoffhaltigen Aluminium-, Silicium-, Titan- und/oder Zirkoniumverbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen Präzipitats erhalten werden. Als schwerlösliche, sauerstoffhaltige Aluminium-, Silicium-, Titan- und Zirkoniumverbindungen können beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxidhydrat, Zirkoniumphosphate, -borate und -silikate Verwendung finden.

[0035] Vorteilhaft werden die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wässrige Salzlösung in der Wärme und unter Rühren so lange mit einer wässrigen Mineralbase, insbesondere einer Alkalimetallbase - beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxidversetzt, bis die Fällung vollständig ist. Die Art der verwendeten Salze ist im allgemeinen nicht kritisch: Da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche, gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, dass bei der Auswahl der Salze der einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt werden, die nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

[0036] Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheitlich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und unlöslichen und basischen Salze der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filtrierbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach i der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überläßt.

[0037] Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden wie üblich zu den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren weiterverarbeitet. Nach dem Waschen werden sie im allgemeinen bei 80 bis 200°C, vorzugsweise bei 100 bis 150°C, getrocknet und danach calciniert. Die Calciniierung (Wärmebehandlung) wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C, vorzugsweise bei 400 bis 600°C, insbesondere bei 450 bis 550°C ausgeführt.

[0038] Nach der Calciniierung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Tablettenpresse zu Formlingen verpreßt und temperiert (wärmebehandelt). Die Temperaturnaturen entsprechen dabei im allgemeinen den Temperaturen bei der Calciniierung.

[0039] Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

[0040] Bevorzugt werden die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren durch Tränkung von Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2), Siliciumdioxid (SiO_2) oder Gemischen zweier oder mehrerer dieser Trägermaterialien, die beispielsweise in Form von Pulver, Splitt oder Formkörpern, wie Strängen, Tabletten, Kugeln oder Ringen, vorliegen, hergestellt.

[0041] Aluminiumoxid (Al_2O_3) wird beispielsweise in Form von α -, β -, γ - oder θ - Al_2O_3 oder D10-10 von BASF eingesetzt.

[0042] Siliciumdioxid (SiO_2) wird z. B. in Form eines über eine Fällung aus Wasserglas oder über das Sol-Gel-Verfahren erhalten Siliciumdioxids, in Form von mesoporösem SiO_2 , Kieselgel (z. B. nach Ullmann, Enzykl. Techn. Chem.,

4. Auflage, Band 21, S. 457-63, 1982) oder in Form von Silikaten, wie Kaolin, Hectorit oder Alumosilikaten oder Alkali- oder Erdalkali-Alumosilikaten (Zeolithe), Magnesiumsilikaten (z. B. Steatit), Zirkoniumsilikaten, Cersilikaten oder Calciumsilikaten, eingesetzt.

[0043] Zirkoniumdioxid wird beispielsweise in der monoklinen oder tetragonalen Form, bevorzugt in der monoklinen Form, und Titandioxid beispielsweise als Anatas oder Rutil eingesetzt.

[0044] Aluminiumoxid ist als Trägermaterial in im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren ganz besonders bevorzugt.

[0045] Die Herstellung von Formkörpern der o.g. Trägermaterialien kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

[0046] Die Tränkung dieser Trägermaterialien erfolgt ebenfalls nach den üblichen Verfahren, wie z. B. in EP-A-599 180, EP-A-673 918 oder A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, Seiten 89 bis 91, New York (1983), beschrieben, durch Aufbringung einer jeweils entsprechenden Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen, wobei als Metallsalze z. B. entsprechende Nitrate, Acetate oder Chloride verwendet werden. Die Masse wird im Anschluss an die Tränkung getrocknet (Wärmebehandlung) und gegebenenfalls kalzinieren.

[0047] Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der das oxidische Trägermaterial entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.

[0048] Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und ggf. zu kalzinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn das Trägermaterial mit einer größeren Metallmenge beaufschlagt werden soll.

[0049] Zur Aufbringung mehrerer Metallkomponenten auf das Trägermaterial kann die Tränkung gleichzeitig mit allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze nacheinander erfolgen.

[0050] Eine Sonderform der Tränkung stellt die Sprühtrocknung dar, bei der der erwähnte Katalysatorträger in einem Sprühtrockner mit der oder den aufzubringenden Komponente(n) in einem geeigneten Lösungsmittel besprüht wird. Vorteilhaft bei dieser Variante ist die Kombination von Aufbringen und Trocknung der Aktivkomponente(n) in einem Schritt.

[0051] Die hergestellten Katalysatoren können als solche gelagert werden. Vor ihrem erfindungsgemäßen Einsatz werden sie üblicherweise durch Behandlung mit Wasserstoff vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne diese Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden. Zur Vorreduktion werden die Katalysatoren im allgemeinen zunächst bei 150 bis 200°C über einen Zeitraum von 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei 200 bis 400°C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird zumindest ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

[0052] Beispielsweise können in der EP-A-382 049 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, ZrO_2 ,

1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, CuO,

und jeweils 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, CoO und NiO enthält,

beispielsweise die in loc. cit. auf Seite 6 beschriebenen Katalysatoren mit der Zusammensetzung 76 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO_2 , 4 Gew.-% Cu, berechnet als CuO, 10 Gew.-% Co, berechnet als CoO, und 10 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0053] Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren in der älteren europäischen Anmeldung Nr. 99111282.2 vom 10.06.99 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

22 bis 40 Gew.-% ZrO_2 ,

1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das molare Ni : Cu-Verhältnis größer 1 ist,

15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO,

0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 bzw. MnO_2 ,

und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält,

beispielsweise der in loc. cit., Seite 17, offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO_2 , 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO , 11 Gew.-% Cu, berechnet als CuO und 28 Gew.-% Co, berechnet als CoO , eingesetzt werden.

[0054] Bevorzugt können im erfindungsgemäßen Verfahren in der EP-A-514 692 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 5 bis 100 Gew.-% eines Oxides von Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt von 2 : 1 bis 5 : 1, und Zirkon- und/oder Aluminiumoxid enthält, insbesondere die in loc. cit. auf Seite 3, Zeilen 20 bis 30, offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 20 bis 80, besonders 40 bis 70, Gew.-% Al_2O_3 und/oder ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% CuO , 1 bis 30 Gew.-% NiO und 1 bis 30 Gew.-% CoO enthält, eingesetzt werden.

[0055] Besonders bevorzugt können in der DE-A-19 53 263 offenbarte Katalysatoren enthaltend Kobalt, Nickel und Kupfer und Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid mit einem Metallgehalt von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei die Katalysatoren, berechnet auf den Metallgehalt, 70 bis 95 Gew.-% einer Mischung aus Kobalt und Nickel und 5 bis 30 Gew.-% Kupfer enthalten und wobei das Gewichtsverhältnis von Kobalt zu Nickel 4 : 1 bis 1 : 4, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2, beträgt, erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0056] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich wie folgt durchführen, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist. Das Katalysatorbett kann sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben durchströmt werden.

[0057] Für die kontinuierliche Verfahrensführung sind Rohrreaktoren besonders geeignet.

[0058] Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass es bezüglich der Selektivität der Reaktion besonders vorteilhaft ist, die Umsetzung in Reaktoren, insbesondere Festbettreaktoren, auszuführen, bei denen die Reaktionswärme besonders effizient abgeführt werden kann. Dadurch kann eine im wesentlichen gleichbleibende Reaktionstemperatur entlang des Reaktors eingestellt werden.

[0059] Daher wird in einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens die Umsetzung von Aceton zu MIPA in einen Rohrbündelreaktor durchgeführt.

[0060] Die hydrierende Aminierung des Acetons kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase durchgeführt werden.

[0061] Üblicherweise arbeitet man bei der Umsetzung bei Temperaturen von 30 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 250°C, insbesondere 70 bis 200°C.

[0062] Im allgemeinen wird die Reaktion bei einem Absolutdruck von 1 bis 300 bar (0,1 bis 30 MPa) ausgeführt. Bevorzugt werden Absolutdrücke von 5 bis 250 bar, insbesondere von 20 bis 200 bar, angewandt.

[0063] Die Anwendung höherer Temperaturen und eines höheren Gesamtdruckes ist möglich. Der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß, welcher sich aus der Summe der Partialdrücke des Ammoniaks, des Acetons, der gebildeten Reaktionsprodukte sowie des gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck eingestellt. Es ist hierbei möglich, statt reinem Wasserstoff ein Gemisch von Wasserstoff und einem Inertgas, wie zum Beispiel Stickstoff, zu verwenden.

[0064] Der Wasserstoff wird der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 Nl, bevorzugt in einer Menge von 50 bis 200 Nl, pro Mol Aceton zugeführt, wobei die Literangaben jeweils auf Normalbedingungen umgerechnet wurden (S.T.P.).

[0065] Die Umsetzung erfolgt bevorzugt ohne zusätzliches Lösungsmittel. Ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon, Mithagol oder Ethylenglykoldimethylether, kann jedoch mitverwendet werden.

[0066] Je nach Zusammensetzung des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators kann es für die Selektivität der Reaktion vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Volumenteile betragen.

[0067] Praktisch geht man bei der Durchführung im allgemeinen so vor, dass man dem Katalysator, der sich bevorzugt in einem Rohrbündelreaktor befindet, bei der gewünschten Reaktionstemperatur und dem gewünschten Druck das Aceton und den Ammoniak simultan zuführt. Das molare Verhältnis von Aceton zu Ammoniak beträgt im allgemeinen 1 : 1 bis 1 : 250, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt 1 : 1,2 bis 1 : 10. Dabei belastet man den Katalysator im allgemeinen mit 0,05 bis 5, bevorzugt mit 0,05 bis 2, kg Aceton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde. Hierbei ist es zweckmäßig, die Reaktanten bereits vor der Zuführung in das Reaktionsgefäß zu erwärmen.

[0068] Der Reaktor kann sowohl in der Sumpf- als auch in der Rieselfahrweise betrieben werden. Überschüssiger

EP 1 106 601 A1

Ammoniak kann zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden.

[0069] Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, der Ammoniak und der Wasserstoff entfernt und das erhaltene MIPA durch Destillation gereinigt. Zurückgewonnener Ammoniak und Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das Gleiche gilt für die eventuell nicht vollständig umgesetztes Aceton oder durch Hydrierung entstandenes Isopropanol. Es ist auch möglich, einen Teil vom Gesamt-Reaktorausstrag zurückzuführen.

[0070] Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt.

Beispiele

A) Herstellung von Katalysator A (gemäß DE-A-19 53 263)

[0071] Aluminiumoxidextrudate mit einem Strangdurchmesser von 4 mm wurden mit einer Lösung überstellt, die jeweils 5 Gew.-% Co und Ni und 2 Gew.-% Cu (berechnet als Metall) enthält. Es handelte sich hierbei um eine Lösung der Metallnitrate.

[0072] Nach ca. 15 Minuten Tränkzeit wurden die Stränge bei 120°C getrocknet und danach bei 520°C getempert.

[0073] Danach wurde die Trängung/Trocknung/Temperung wiederholt.

[0074] Der erhaltene Katalysator A hatte die Zusammensetzung: 76 Gew.-% Al_2O_3 , 4 Gew.-% Kupferoxid, berechnet als CuO , 10 Gew.-% CoO und 10 Gew.-% NiO .

B) Reaktionsbeispiele 1 bis 12:

[0075] Zur kontinuierlichen Versuchsdurchführung wurde ein Hochdruckreaktor mit 45 mm Innendurchmesser und 350 cm Länge verwendet. In der Reaktormitte war in axialer Richtung ein Thermoelement mit 12 mm Durchmesser angebracht. Der Reaktor wurde im unteren Teil mit 700 ml Pallringen aus Edelstahl gefüllt, darüber wurden 3500 ml = 3509 g des Katalysators A in Strangform eingefüllt und als oberste Schüttung wurden abermals 700 ml an Edelstahlpallringen eingefüllt. In den Reaktor wurde von oben nach unten Aceton, Ammoniak und Wasserstoff zugegeben. Der Reaktordruck wurde durch Zufuhr von Wasserstoff eingestellt. Nach dem Reaktor wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, auf Normaldruck entspannt und analysiert.

[0076] Die detaillierten Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

V-Nr. -Nr.	p bar	T °C	Belast. kg/(l*h)	MVNH ₃ /Ac.	MIPA % (*)	DIPA(*) % (*)	Aceton % (*)	iPrOH% (*)	Sonst. % (*)
1	200	150	0,1	7,8	98,9	0,05	0,01	0,9	0,1
2	200	130	0,35	2,1	96,8	0,7	0	2,2	0,3
3	65	135	0,1	4,6	97,5	0,05	0	2,1	0,3
4	50	130	0,1	6,0	97,0	0,2	0	2,2	0,6
5	50	130	0,2	3,0	97,4	0,1	0	1,7	0,8
6	50	150	0,35	2,1	97,5	0,1	0,2	1,2	0,8
7	50	160	0,35	2,1	97,3	0,2	0,02	1,8	0,6
8	40	135	0,1	4,6	97,5	0,05	0	2,1	0,3
9	40	140	0,2	4,6	98,1	0,02	0	1,6	0,3
10	40	140	0,4	4,6	97,8	0,02	0,3	1,3	0,4

Belast. = Katalysatorbelastung in kg Aceton pro 1 Katalysator (Schüttvolumen) und pro Stunde

MV = Molverhältnis

Ac. = Aceton

DIPA = Diisopropylamin

iPrOH = Isopropanol

Sonst. = sonstige Nebenprodukte

(*) GC-Säule: 30 m Stabilwax DB Amine, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,5 µm Filmdicke,

EP 1 106 601 A1

(fortgesetzt)

V-Nr. -Nr.	p bar	T °C	Belast. kg/(l*h)	MVNH ₃ /Ac.	MIPA % (*)	DIPA(*) % (*)	Aceton % (*)	iPrOH% (*)	Sonst. % (*)
11	35	140	0,35	2,1	97,1	0,15	0,15	1,5	1,0
12	35	120	0,35	2,1	96,8	0,15	0,5	1,2	1,0

Belast. = Katalysatorbelastung in kg Aceton pro 1 Katalysator (Schüttvolumen) und pro Stunde

MV = Molverhältnis

Ac. = Aceton

DIPA = Diisopropylamin

iPrOH = Isopropanol

Sonst. = sonstige Nebenprodukte

(*) GC-Säule: 30 m Stabilwax DB Amine, 0,25 µm Innendurchmesser, 0,5 µm Filmdicke,

Temperaturprogramm: 10 Min. bei 50°C, mit 4°C/Min. auf 150°C

Trägergas: Stickstoff

[0077] GC-Auswertung: Korrigierte Flächenprozent für MIPA, DIPA und Isopropanol wurden ermittelt, indem zuvor mittels eines Testgemisches aus MIPA + DIPA + iPrOH die GC-Faktoren von DIPA und iPrOH gegenüber MIPA (Faktor 1) bestimmt wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Monoisopropylamin durch Umsetzung von Aceton mit Ammoniak und mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 90 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃), Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Titandioxid (TiO₂) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂),

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 85 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃), Zirkoniumdioxid (ZrO₂) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂),

1 bis 40 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff 40 bis 85 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃), Zirkoniumdioxid (ZrO₂) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂),

1 bis 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

5 bis 40 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

EP 1 106 601 A1

5 bis 40 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

50 bis 85 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂),

1 bis 15 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

5 bis 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

5 bis 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Absolutdrücken von 1 bis 300 bar durchführt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen von 30 bis 300°C durchführt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in Form von Formkörpern einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem Rohrbündelreaktor durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 4800

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 952 529 A (CHANG DANE ET AL) 14. September 1999 (1999-09-14) * Spalte 8; Ansprüche 1,2,6,21-25; Beispiele 1-4 *	1-8	C07C209/26 C07C211/06
Y,D	DE 18 17 691 A (PÉTI NITROGÉNMEVEK, PÉT-GYÁRTELEP) 25. Juni 1970 (1970-06-25) * das ganze Dokument *	1-8	
Y,D	EP 0 382 049 A (BASF AG) 16. August 1990 (1990-08-16) * Seite 6; Ansprüche 1-6 *	1-8	
Y,D	EP 0 514 692 A (BASF AG) 25. November 1992 (1992-11-25) * Seite 3, Zeile 17-30; Seite 4, Tabelle, Ansprüche 1 und 2 *	1-8	
Y,D	DE 19 53 263 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 17. Februar 1972 (1972-02-17) * Anspruch 1; Beispiele 1-4 *	1-8	
Y	EP 0 696 572 A (BASF AG) 14. Februar 1996 (1996-02-14) * Ansprüche 1-10 *	1-8	
A,P	EP 1 035 106 A (BASF AG) 13. September 2000 (2000-09-13) * Seite 10, Spalte 11; Ansprüche 1-9 *	1-8	
Y,P	EP 0 963 975 A (BASF AG) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) * das ganze Dokument *	1-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort: BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 22. Januar 2001	Prüfer Rufet, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (01.92) (P4/C00)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 4800

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-01-2001

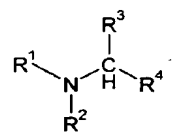
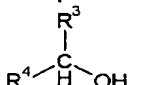
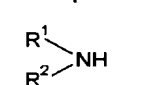
Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5952529 A	14-09-1999	US 5817593 A	06-10-1998
		BR 9608921 A	02-03-1999
		CA 2223036 A	05-12-1996
		CN 1186453 A	01-07-1998
		EP 0828558 A	18-03-1998
		WO 9638226 A	05-12-1996
DE 1817691 A	25-06-1970	KEINE	
EP 0382049 A	16-08-1990	DE 3903367 A	16-08-1990
		BR 9800434 A	15-01-1991
		DE 59000020 D	30-01-1992
		ES 2028481 T	01-07-1992
		JP 2233143 A	14-09-1990
		JP 2968015 B	25-10-1999
		US 5002922 A	26-03-1991
		US 5166433 A	24-11-1992
EP 0514692 A	25-11-1992	DE 4116367 A	19-11-1992
DE 1953263 A	17-02-1972	BE 757840 A	22-04-1971
		CA 918678 A	09-01-1973
		FR 2066157 A	06-08-1971
		GB 1319495 A	06-06-1973
		NL 7015579 A	27-04-1971
		US 4014933 A	29-03-1977
		US 8391828 I	06-04-1976
EP 0696572 A	14-02-1996	DE 4428004 A	15-02-1996
		AT 158788 T	15-10-1997
		CA 2155171 A	09-02-1996
		CN 1123789 A	05-06-1996
		DE 59500748 D	06-11-1997
		DK 696572 T	27-10-1997
		ES 2107885 T	01-12-1997
		JP 8176074 A	09-07-1996
		US 5530127 A	25-06-1996
EP 1035106 A	13-09-2000	DE 19910960 A	14-09-2000
		CN 1270161 A	18-10-2000
		JP 2000290237 A	17-10-2000
EP 0963975 A	15-12-1999	DE 19826396 A	16-12-1999
		CN 1245162 A	23-02-2000
		JP 2000038381 A	08-02-2000

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

<p>2000-099348/09 B05 C03 E19 J04 BADI 1998.06.12 BASF AG *EP 963975-A1 1998.06.12 1998-1026396(+1998DE-1026396) (1999.12.15) C07C 209/16, B01J 23/74, 23/755 Catalysts based on metal oxide mixture used in hydrogenation amination of alcohol (Ger) C2001-158145 R(AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI) Addnl. Data: WULFF-DOERING J, HESSE M, MELDER J, BUSKENS P, VOIT G, FUNKE F 1999.06.10 1999EP-111282</p>	<p>B(5-A1B, 5-A3, 10-B1B, 10-B4B) C(5-A1B, 5-A3, 10-B1B, 10-B4B) E(10-B1, 10-B3, 10-B4, 35-A, 35-L, 35-V, 35-W) J(4-E4) N(2-B1, 2-C1, 2-D1, 3-B2) .4</p>
<p>NOVELTY New catalysts containing zirconium (Zr), copper (Cu), cobalt (Co) and nickel (Ni), before reduction, contain oxygen compounds of the metals in amounts, calculated as oxides, of: (1) 22-40 wt. % ZrO_2; (2) 1-30 wt. % CuO; (3) 15-50 wt. % NiO, such that the Ni:Cu molar ratio is greater than 1; (4) 15-50 wt. % CoO; and (5) 0-10 wt. % aluminum (Al_2O_3) and/or manganese (MnO_2) and no oxygen compounds of molybdenum (Mo).</p>	<p>USE The catalysts are used for amination of primary or secondary alcohols with ammonia and primary and secondary amines in the presence of hydrogen at elevated temperature and elevated pressure (claimed). The amines, which include asymmetric di- and trialkylamines and cyclic amines, are valuable intermediates e.g. for fuel additives, surfactants, pharmaceuticals, plant protection agents and vulcanization accelerators.</p> <p>ADVANTAGE The catalysts give high conversion and good yields and selectivity and have good stability, making the hydrogenative amination of alcohols more economical than usual.</p> <p>SPECIFIC COMPOUNDS Specific examples of the amines (I) are of the formula:</p>

|EP 963975-A+

<p> (I)</p> <p>R^1, R^2 = hydrogen (H), 1-20 carbon (C) alkyl, 3-12 C cycloalkyl, aryl, 7-20 C aralkyl or 7-20 C alkylaryl; or R^1R^2 = $(CH_2)_j-X-(CH_2)_k$; R^3, R^4 = H, (hydroxy)alkyl, cycloalkyl, alkyl substituted by amino and/or hydroxyl (OH), alkoxyalkyl, dialkylaminoalkyl, alkylaminoalkyl, $R^5-(OCR^6R^7CR^8R^9)_n-(OCR^6R^7)$, (hetero)aryl, (hetero)aralkyl, alkyl(hetero)aryl or $Y-(CH_2)_m-NR^5-(CH_2)_q$; or R^3R^4 or R^2R^4 = $(CH_2)_j-X-(CH_2)_m$; X = CH_2, CHR^5, oxygen (O) or NR^5; Y = $N(R^{10})_2$, OH, 2-20 C alkylaminoalkyl or 3-20 C dialkylaminoalkyl; R^5, R^{10} = H, 1-4 C alkyl or 7-40 C alkylphenyl; R^6, R^7, R^8, R^9 = H or (m)ethyl; n = 1-30; j, k, l, m, q = 1-4</p>	<p>Specific examples of the alcohols (II) are of the formula (IIA). Specific examples of the N compounds (III) are of the formula (IIIA):</p> <p> (IIA)</p> <p> (IIIA)</p> <p>EXAMPLE An aqueous solution of Ni, Cu, Co and Zr nitrates containing 2.39% NiO, 2.39% CoO, 0.94% CuO and 2.72% ZrO_2 was precipitated with 20% aqueous sodium carbonate solution in a constant stream, with stirring at 70 °C and pH 7.0. The suspension was filtered and the filter cake was washed with deionized water until the conductivity of the filtrate was 20 mS, then dried at 150 °C. The hydroxide-carbonate mixture was then heated at 500 °C for 4 hours, giving a catalyst (A) containing 28 wt. Ni (calculated as NiO), 28 wt. % Co (as CoO), 11 wt. % Cu (as CuO) and 33 wt. % Zr (as ZrO_2). The catalyst was mixed with 3 wt. % graphite and made into 5 x 3 mm tablets. A control (B) was an Al_2O_3 extrudate (4 mm diameter)</p>
---	---

|EP 963975-A+/1

<p>2000-099348/09</p> <p>impregnated with 5 wt. % Co, 5 wt. % Ni and 2 wt. % Cu (calculated as metal, which was dried (15 minutes at 120 °C), heated at 520 °C, reimpregnated, dried and heated again. (B) contained 76 wt. % Al (as Al_2O_3), 4 wt. % Cu (as CuO), 10 wt. % Co (as CoO) and 10 wt. % Ni (as NiO). An autoclave was filled with 500 cm^3 (A) or (B) and charged with 270 cm^3/hour diglycol and 500 cm^3/hour liquid ammonia. The catalyst temperature was (A) 180 °C and the pressure was kept at 20 MPa with hydrogen. For (B), the temperature was increased to 220 °C to produce a comparable diglycol conversion of < 58%. After removing excess ammonia, the reaction mixture contained (A) 49, (B) 17% morpholine, (A) 23, (B) 37% aminodiglycol, (A) 22, (B) 42% diglycol, (A) 900 ppm ethylamine and (A) less than 6, (B) 4% other compounds, including water. The diglycol conversion was (A) 78%; and the selectivity to morpholine was (A) 63, (B) 29%.</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS Inorganic Chemistry - Preferred Catalysts: The composition of the catalyst calculated as oxides, is 25-40 wt. % ZrO_2, 2-25 wt. % CuO, 21-45 wt. % NiO, 21-45 wt. % CoO and 0-10 wt. % Al_2O_3 and/or MnO_2.</p>	<p>Organic Chemistry - Preferred Process: (claimed) The catalyst are used in the production of amines (I) by reacting primary or secondary alcohols (II) with nitrogen compounds (III) selected from ammonia and primary and secondary amines at 80-250 °C and 0.1-40 MPa in the presence of hydrogen. Preferred Process: Reaction is carried out at 120-230 °C and 1-25, especially 3-22 MPa. (16pp0016DwgNo.0/0)</p>
--	--

|EP 963975-A/2